

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005347

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-088725
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.3.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

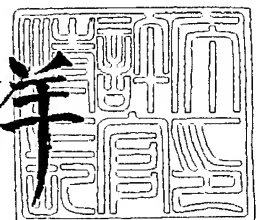
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 8 7 2 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 8 7 2 5]

出 願 人 日 産 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 4686000
【提出日】 平成16年 3月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/22
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子
 材料研究所内
 【氏名】 小野 豪
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子
 材料研究所内
 【氏名】 加藤 拓
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子
 材料研究所内
 【氏名】 前田 真一
【特許出願人】
 【識別番号】 000003986
 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
 【代表者】 藤本 修一郎
 【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005212
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

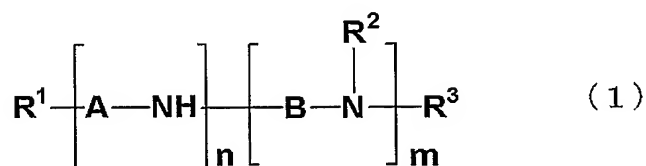
【請求項 1】

数平均分子量が250～5000の電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質および電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有し、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、並びに前記ポリマーが少なくとも一種の溶剤に溶解又は均一に分散していることを特徴とする電荷輸送性ワニス。

【請求項 2】

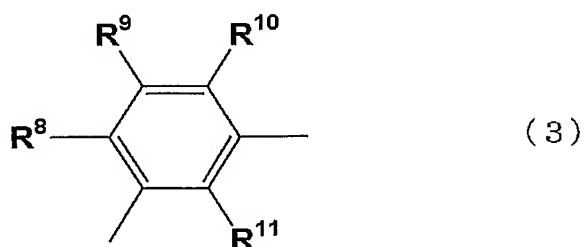
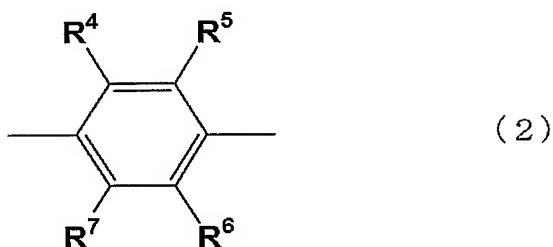
前記電荷輸送物質が、一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(1)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の電荷輸送性ワニス。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素、一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)又は(3)

【化2】

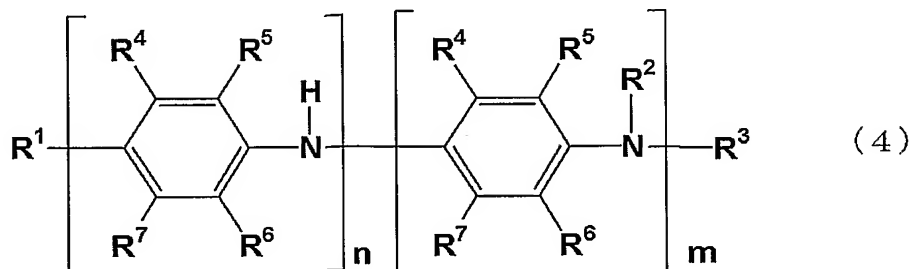


で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン基を示し、mおよびnは、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

【請求項 3】

前記電荷輸送物質が、一般式(4)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(4)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電荷輸送性ワニス。

【化3】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 、 m 、 n は、上記と同じ意味を示す。)

【請求項4】

前記ポリマーが、前記電荷輸送性ワニスの固形分の総重量に対して、0.1～30重量%である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

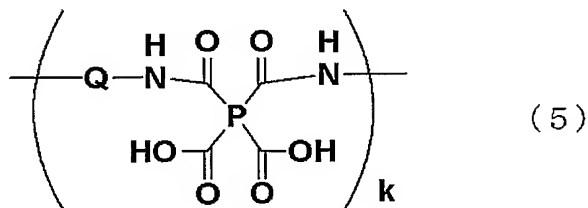
【請求項5】

前記ポリマーが、数平均分子量1000～50000のポリイミド又はポリイミド前駆体である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項6】

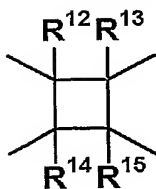
前記ポリマーが、一般式(5)で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドである請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

【化4】

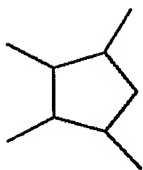


(式中Pは、一般式(6)～(12)(式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{15}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルキコキシ基を示す。)から選ばれる少なくとも1種類の4価の有機基であり、

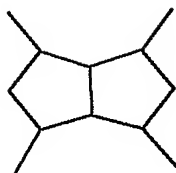
【化5】



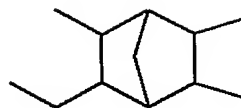
(6)



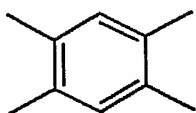
(7)



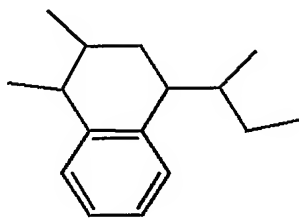
(8)



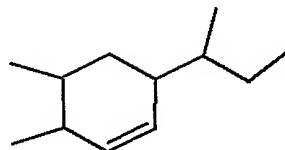
(9)



(10)



(11)

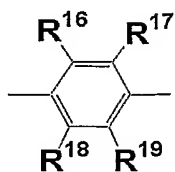


(12)

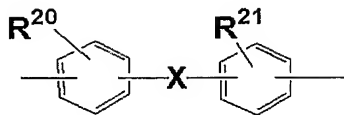
Qは、一般式(13)～(19)(式中、 $R^{16} \sim R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルキコキシ基を示し、Xは、それぞれ独立して、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、炭素数1～5の分岐構造を有していても良いアルキレン基又は炭素数1～5の分岐構造を有していても良いアルキレンジオキシ基を示し、Yは、一般式(20)(式中、Xは上記と同じ意味を示し、jは0又は1を示す。)を示し、 Ar^1 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立して、Wで置換されていてもよい2価のベンゼン環、Wで置換されていてもよい2価のナフタレン環、Wで置換されていてもよい2価のビフェニル基、Wで置換されていてもよい2価のターフェニル基又はWで置換されていてもよい2価のフルオレン基を示し、 Ar^2 は、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいビフェニル基、Wで置換されていてもよいターフェニル基又はWで置換されていてもよいフルオレン基を示し、Wは、フッ素、炭素数1～8の分岐構造を有していても良いアルキル基又は炭素数1～8の分岐構造を有していても良いアルキコキシ基を示し、iは、1以上4以下の整数を示す。)

から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、kは正の整数を示す。)

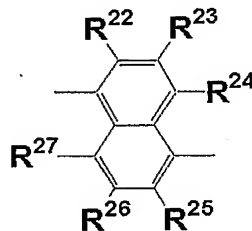
【化 6】



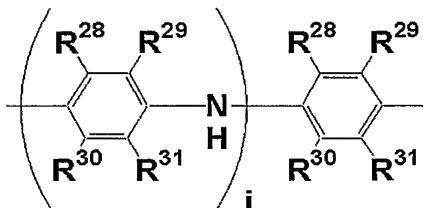
(13)



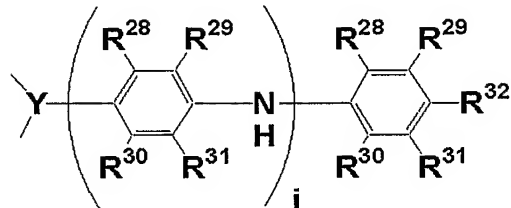
(14)



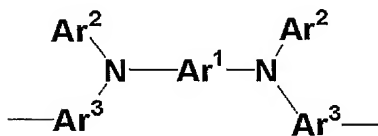
(15)



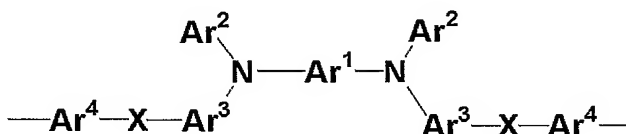
(16)



(17)

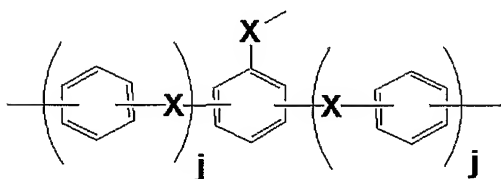


(18)



(19)

【化 7】



(20)

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電荷輸送性ワニスを基板上に塗布することで作製される電荷輸送性薄膜。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される層を少なくとも一層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】電荷輸送性ワニス及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質および電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有する電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜および有機エレクトロルミネッセンス（以下ELと略す）素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は1987年にイーストマンコダック社のTangらが、10V以下の駆動電圧で1000cd/m²程度の特性を示す有機EL素子（例えば、非特許文献1参照）を見出して以降、活発に検討が行われている。これら有機EL素子は、低分子系有機EL（以下OLEDと略す）と高分子発光材料を用いたEL（以下PLEDと略す）に大別されるが、いずれも低駆動電圧化や高発光効率化といった初期特性の向上および素子の長寿命化を図るために、正孔注入層や正孔輸送層を使用するのが一般的である。

しかしOLEDにおける一般的な正孔注入材料であるCuPC（例えば、非特許文献2参照）は、各種溶剤に不溶なことから、真空蒸着により成膜する必要がある。従って膜の凹凸が激しく、他の有機層に微量混入する事によって大きく特性を低下させるなどの欠点があり、またPLEDの正孔輸送層としては使用できない。また、CuPCは可視領域に吸収を持つ事から透明性が低く、素子の発光の色調に影響を与えることが指摘されている。

【0003】

一方、PLEDで正孔輸送層として用いられるポリアニリン系材料（例えば、非特許文献3および4参照）やポリチオフェン系材料（例えば、非特許文献5参照）は、有機溶剤への溶解性が低いことから、有機溶剤に分散したワニスを用いた薄膜はもろく、機械的強度が小さく、耐熱性に劣るという欠点を有している。また、溶剤の除去によって粉末を形成しやすく、それにより薄膜の均一性および平坦性に問題が生じる。これは、ダークスポットの発生や、陽極と陰極の短絡による素子特性の低下を促し、有機EL素子生産時の歩留まりの低下を引き起こす原因となる。

電荷輸送性薄膜の機械的強度、耐熱性を改善するために、ポリアニリン系材料にポリイミドを混合させた材料が報告されている（例えば、特許文献1参照）。ここで、薄膜の電荷輸送性を高めるには、混合物中のポリアニリンの割合を高める必要がある。しかしながら、ポリアニリンの含有量が増加すると、その低い溶解性のため、粉末の形成がより発生しやすく、均一で平坦な薄膜が得られないという問題が生じる。

このように、電荷輸送性薄膜の機械的強度、耐熱性、均一性および平坦性の問題は、まだ十分に解決されていない。

【0004】

また、有機EL素子としては、低駆動電圧で発光効率の高い、経済性の良い素子の開発が望まれている。そのため、電荷輸送性薄膜は、素子の発光効率を向上させるため、優れた電荷輸送性に加え、高い透明性が必要とされる。

【0005】

【非特許文献1】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1987年、51巻、p.913-915

【非特許文献2】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1996年、69巻、p.2160-2162

【非特許文献3】ネイチャー (Nature)、英国、1992年、第357巻、p.477-479

【非特許文献4】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)

)、米国、1994年、64巻、p.1245-1247

【非特許文献5】アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters

)、米国、1998年、72巻、p.2660-2662

【特許文献1】特開平11-185962号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、無欠陥で均一性および平坦性が高く、機械的強度、耐熱性および透明性に優れた薄膜の成膜が可能であり、特に有機EL素子に使用した場合に、優れたEL特性、即ち低駆動電圧、高発光効率、長寿命等を実現する電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜および有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質および電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有する電荷輸送性ワニスが、均一性および平坦性が高く、機械的強度、耐熱性および透明性に優れた薄膜の成膜が可能であることを見出すとともに、有機EL素子用の電荷輸送性薄膜として好適であることを見出し、本発明を完成した。

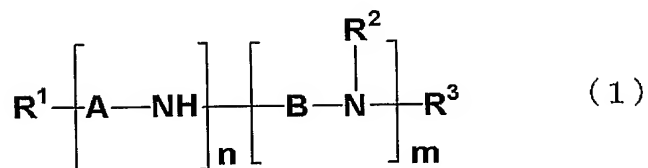
【0008】

すなわち、本発明は以下の〔1〕から〔8〕の発明に関する。

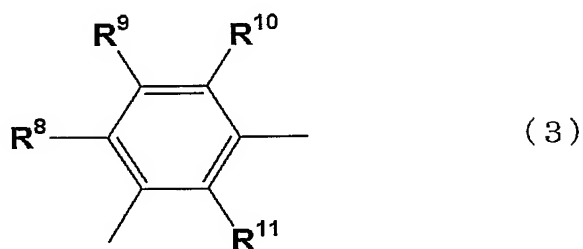
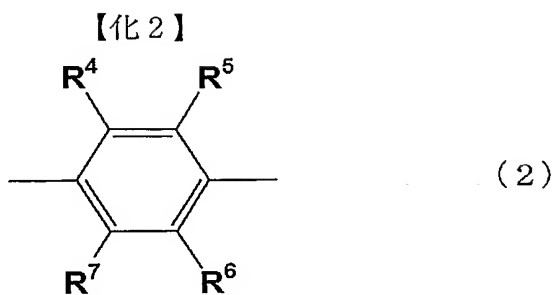
〔1〕 数平均分子量が250～5000の電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質および電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有し、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、並びに前記ポリマーが少なくとも一種の溶剤に溶解又は均一に分散していることを特徴とする電荷輸送性ワニス。

〔2〕 前記電荷輸送物質が、一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式(1)の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする〔1〕に記載の電荷輸送性ワニス。

【化1】

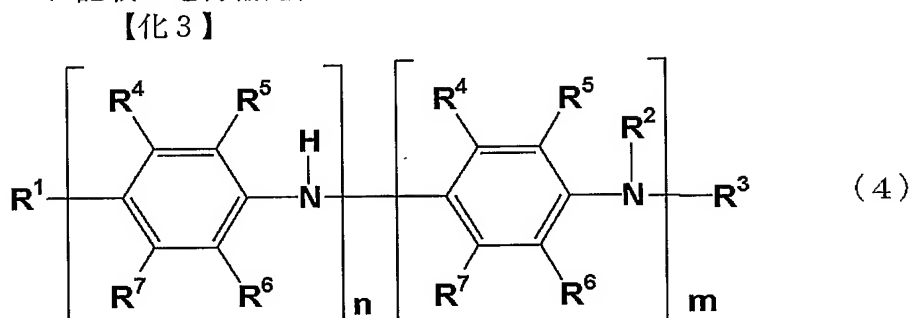


(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素、一価炭化水素基又はオルガノオキシ基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)又は(3)



で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン基を示し、 m および n は、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。）

〔3〕 前記電荷輸送物質が、一般式（4）で表されるオリゴアニリン誘導体、又は一般式（4）の酸化体であるキノンジイミン誘導体であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の電荷輸送性ワニス。

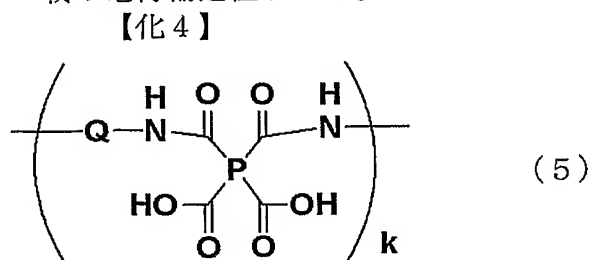


（式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 m 、 n は、上記と同じ意味を示す。）

〔4〕 前記ポリマーが、前記電荷輸送性ワニスの固形分の総重量に対して、0.1～30重量%である〔1〕から〔3〕のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

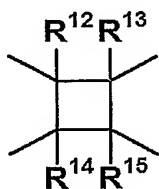
〔5〕 前記ポリマーが、数平均分子量1000～50000のポリイミド又はポリイミド前駆体である〔1〕から〔4〕のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

〔6〕 前記ポリマーが、一般式（5）で表されるポリイミド前駆体、又はこのポリイミド前駆体を脱水閉環して得られるポリイミドである〔1〕から〔5〕のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニス。

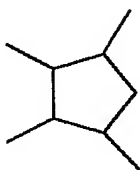


(式中Pは、一般式(6)～(12)(式中、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルキコキシ基を示す。)から選ばれる少なくとも1種類の4価の有機基であり、

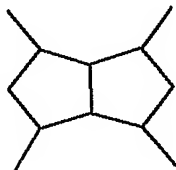
【化5】



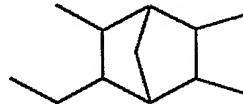
(6)



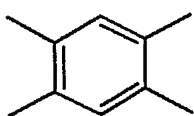
(7)



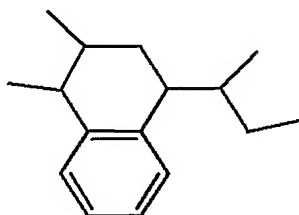
(8)



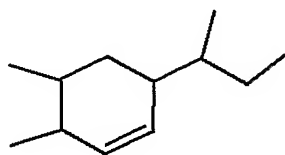
(9)



(10)



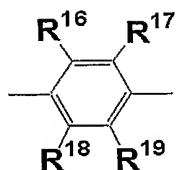
(11)



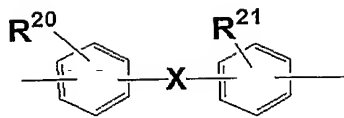
(12)

Qは、一般式(13)～(19)(式中、 $R^{16} \sim R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルキコキシ基を示し、Xは、それぞれ独立して、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、炭素数1～5の分岐構造を有していても良いアルキレン基又は炭素数1～5の分岐構造を有していても良いアルキレンジオキシ基を示し、Yは、一般式(20)(式中、Xは上記と同じ意味を示し、jは0又は1を示す。)を示し、 Ar^1 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立して、Wで置換されていてもよい2価のベンゼン環、Wで置換されていてもよい2価のナフタレン環、Wで置換されていてもよい2価のビフェニル基、Wで置換されていてもよい2価のターフェニル基又はWで置換されていてもよい2価のフルオレン基を示し、 Ar^2 は、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいビフェニル基、Wで置換されていてもよいターフェニル基又はWで置換されていてもよいフルオレン基を示し、Wは、フッ素、炭素数1～8の分岐構造を有していても良いアルキル基又は炭素数1～8の分岐構造を有していても良いアルキコキシ基を示し、iは、1以上4以下の整数を示す。)から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、kは正の整数を示す。)

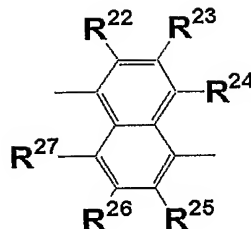
【化6】



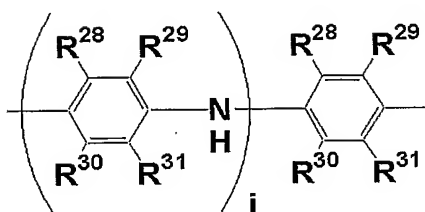
(13)



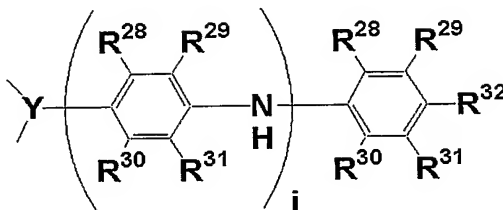
(14)



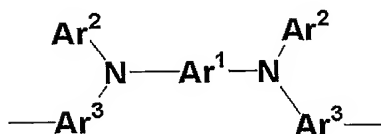
(15)



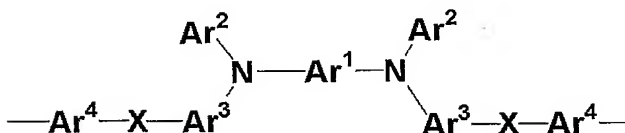
(16)



(17)

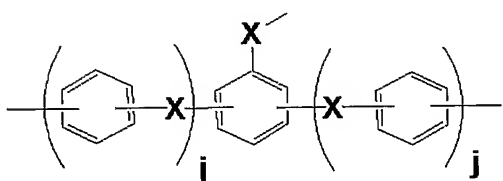


(18)



(19)

【化7】



(20)

〔7〕 〔1〕 から〔6〕のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニスを基板上に塗布することで作製される電荷輸送性薄膜。

〔8〕 〔1〕 から〔7〕のいずれか1項に記載の電荷輸送性ワニスを使用して作製される層を少なくとも一層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、均一性および平坦性が高く、機械的強度、耐熱性および透明性に優れた電荷輸送性薄膜をスピコート、印刷、スプレー法等、種々の方法で成膜し得ることが可能である。電極表面に本発明の電荷輸送性薄膜を形成する事により電極表面の平坦化、均一化がなされ、電気短絡が防止される。特に有機EL素子の電荷注入層および電荷輸送層として用いる事により、発光層からの発光をよく透過して効率よく外部に取り出す事ができ、低駆動電圧化や高発光効率化といった初期特性の向上、あるいは素子の長寿命化の実現が可能である。また、本発明の電荷輸送性ワニスは高い

平坦化性と耐熱性を有し、各種の塗布方法により容易に電荷輸送性薄膜を形成できることから、有機電界効果素子などの有機電子素子、コンデンサ電極保護膜への応用や、帯電防止膜への応用も有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明に係る電荷輸送性ワニスは、電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質および電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有し、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、並びに前記ポリマーが少なくとも一種の溶剤に溶解又は均一に分散しているものである。

ここで、基板上に塗布・焼成する事で得られる電荷輸送性薄膜の、平坦性および均一性を向上させる必要がある点を考慮すると、前記電荷輸送物質又は電荷輸送性有機材料、および前記ポリマーは、少なくとも一種の溶剤に溶解しているものが好ましい。

電荷受容性ドーパント物質は、電荷輸送物質の電荷輸送能を向上させる目的で加えられるものであり、また、ポリイミド又はポリイミド前駆体は本発明の電荷輸送性ワニスを塗布、焼成する事によって得られる薄膜の機械的強度、耐熱性および透明性を主に向上させる目的で、薄膜の電荷輸送性を損なわない程度に加えられる。

ここで、電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔および電子の両電荷輸送性のいずれかを意味する。本発明の電荷輸送性ワニスは、それ自体に電荷輸送性があるものでもよく、ワニスを使用して得られる固体膜に電荷輸送性があるものでもよい。

【0011】

本発明で用いる電荷輸送物質は、溶剤によって溶解又は均一に分散する電荷輸送性オリゴアニリンであれば得に限定されないが、得られる電荷輸送性薄膜の平坦性および均一性を考慮すると溶剤に溶解していることが好ましい。

該オリゴアニリンの数平均分子量は250～5000が好ましい。数平均分子量が250未満では、揮発性が高くなりすぎて電荷輸送性が十分に発現されない可能性が高く、一方、5000を超えると溶剤に対する溶解性が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

特に、電荷輸送物質の溶剤に対する溶解性を向上させることを考慮すると、その数平均分子量は2000以下である事が望ましく、800以下が好適である。

なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）による測定値である。

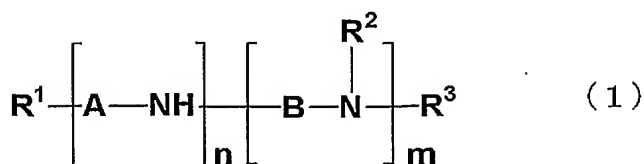
該電荷輸送物質は、溶解性、電荷輸送性を均一にするということを考慮すると、分子量分布のない、言い換えると分散度が1のオリゴアニリンであることが好ましい。また、溶媒への溶解性および溶液の透明性を考慮すると、ヒドラジンによる還元操作を行うと好ましい。

【0012】

更に、高溶解性および高電荷輸送性を示すとともに、適切なイオン化ポテンシャルを有することから、一般式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。

【0013】

【化8】

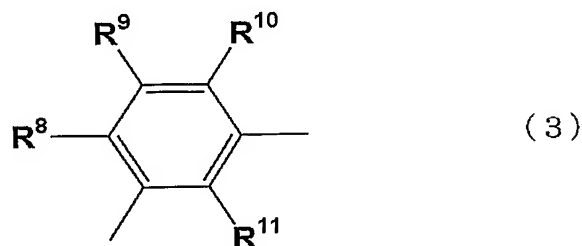
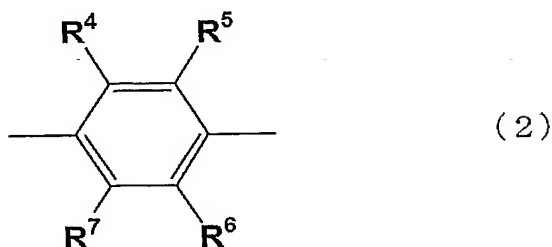


(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素、一価炭化水素基又はオルガ

ノオキシ基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)又は(3)

【0014】

【化9】

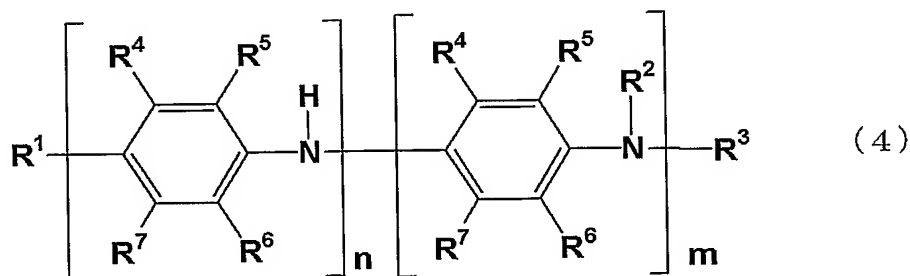


で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン基を示し、 m および n は、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

更に分子内の π 共役系をなるべく拡張させた方が、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が向上する点を考慮すると、特に、一般式(4)で表されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。

【0015】

【化10】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 m 、 n は、上記と同じ意味を示す。)

【0016】

一般式(1)および(4)において、 $m+n$ は、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から4以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性の確保するという点から16以下であることが好ましい。

これらの電荷輸送物質は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上の物質を組み合わせて使用しても良い。

【0017】

$R^1 \sim R^{11}$ における一価炭化水素基、オルガノオキシ基およびアシル基は、以下のものが挙げられる。

一価炭化水素基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基およびデシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビシクロヘキシル基等のビシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-

ープロペニル基、1, 2又は3-ブテニル基およびヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基およびナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基およびフェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基および/又はアルコキシ基等で置換されたものを例示することができる。

オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらの基を構成するアルキル基、アルケニル基およびアリール基としては、上で例示した基と同様のものが挙げられる。

アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基およびベンゾイル基等が挙げられる。

一価炭化水素基、オルガノオキシ基およびアシル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1~20、好ましくは1~8である。

【0018】

R^1 および $R^4 \sim R^{11}$ において、水素、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基又はナフチル基等の無置換又は置換されたアリール基、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基又はベンゾイル基等のアシル基が好ましく、有機溶剤に対する溶解性を向上させるという点から特に、水素、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましい。

R^2 において、有機溶剤に対する溶解性を向上させるという点からは、水素、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基が好ましく、また、良好な電荷輸送性を発揮させるという点からは水素、メチル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基又はナフチル基等の無置換又は置換されたアリール基が好ましく、溶解性と電荷輸送性を両立させるという点から、特に、水素、メチル基、フェニル基が好ましい。

R^3 において、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から、水素、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基又はナフチル基等の無置換又は置換されたアリール基、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基が好ましく、特に、フェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などのアリール基が好ましい。

このような化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン、テトラアニリン（アニリン4量体）、オクタアニリン（アニリン8量体）等の有機溶媒に可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

【0019】

なお、これらのオリゴアニリン誘導体等の合成法としては、特に限定されないが、例えば、ブレイティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752、およびシンセティック・メタルズ (Synthetic Metals)、米国、1997年、第84巻、p.119-120に記載されている方法を用いることができる。

【0020】

本発明の電荷輸送性ワニスには、電荷輸送物質を用いる態様に加え、上述した電荷輸送物質と電荷受容性ドーパント物質とからなる電荷輸送性有機材料を用いることもできる。

該電荷輸送性有機材料は、溶剤によって溶解又は均一に分散すれば特に限定されないが、得られる電荷輸送性薄膜の平坦性および均一性を考慮すると、溶剤に溶解していることが好ましい。

ここで、電荷受容性ドーパント物質としては、正孔輸送性物質に対しては電子受容性ドーパント物質を、電子輸送性物質に対しては正孔受容性ドーパント物質を用いることができ、いずれも高い電荷受容性を持つ事が望ましい。電荷受容性ドーパント物質の溶解性に関しては、ワニスに使用する少なくとも一種の溶剤に溶解するものであれば特に限定されない。

更に電荷受容性ドーパント物質としては、電荷輸送性オリゴアニリンが一般的に正孔輸送性を示す事から、電子受容性ドーパント物質が好ましい。

電子受容性ドーパントの具体例としては、塩化水素、硫酸、硝酸およびリン酸のような無機強酸や、塩化アルミニウム (III) (AlCl_3)、四塩化チタン (IV) (TiCl_4)、三臭化ホウ素 (Br_3)、三フッ化ホウ素エーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)、塩化鉄 (III) (FeCl_3)、塩化銅 (II) (CuCl_2)、五塩化アンチモン (V) (SbCl_5)、五フッ化砒素 (V) (AsF_5)、五フッ化リン (PF_5)、トリス (4-ブロモフェニル) アミニウムヘキサクロロアンチモナート (TBPAH) のようなルイス酸や、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、カンファスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸のような有機強酸、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン (DDQ) およびヨウ素のような有機あるいは無機酸化剤を挙げる事ができるがこれに限定されるものではない。

正孔受容性ドーパントの具体例としては、アルカリ金属 (Li , Na , K , Cs)、リチウムキノリノラート (LiQ) およびリチウムアセチルアセトナート (Li(acac)) 等の金属錯体が挙げられるが、これに限定されるものではない。

これらの電子受容性ドーパント物質は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上の物質を組み合わせ使用しても良い。

【0021】

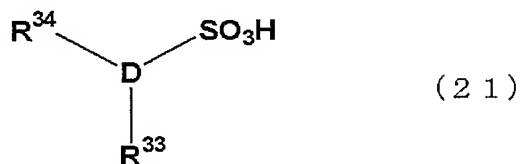
本発明においては、電荷輸送物質、電荷受容性ドーパント物質の両者とも非晶質固体である事が好ましいが、少なくとも一方の物質として結晶性固体を使用する必要がある場合、電荷輸送物質、電荷受容性ドーパント物質および後に詳述する高粘度溶剤を含む溶剤からなるワニス成膜した後、非晶質固体性を示す材料を用いることが好ましい。

特に、電荷輸送物質又は電荷受容性ドーパント物質の少なくとも一方が結晶性固体の場合、少なくとも一方の物質はランダムな分子間相互作用を有する物質である事が好ましく、電荷受容性ドーパントとして低分子化合物を使用する場合、例えば、同一分子内に3種類以上の異なった極性官能基を持つ化合物が良い。

このような化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、タイロン、ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、一般式 (21) で示されるスルホン酸誘導体が挙げられるが、特に一般式 (21) で示されるスルホン酸誘導体が好ましい。このスルホン酸誘導体の具体例としては、スルホサリチル酸誘導体、例えば、5-スルホサリチル酸などが挙げられる。

【0022】

【化11】



(式中、Dはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、 R^{33} 、 R^{34} はそれぞれ独立してカルボキシル基若しくはヒドロキシル基を表す。)

【0023】

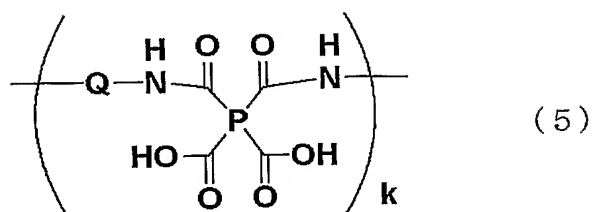
本発明で用いるポリマーは、溶剤によって溶解又は均一に分散するポリイミド又はポリイミド前駆体であれば得に限定されないが、電荷輸送性薄膜の平坦性および均一性を考慮すると溶剤に溶解しているものが好ましい。

ポリイミド又はポリイミド前駆体は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上のポリマーを組み合わせ使用しても良い。

また、透明性や重合反応性の観点から、本発明に使用されるポリイミド又はポリイミド前駆体は、一般式 (5) で示されるポリイミド前駆体、およびこのポリイミド前駆体をイミド脱水閉環して得られるポリイミドであることが好ましい。

【0024】

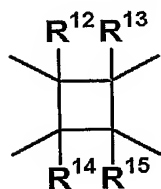
【化12】



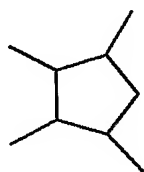
(式中Pは、一般式(6)～(12)(式中、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルキコキシ基を示す。)から選ばれる少なくとも1種類の4価の有機基であり、

【0025】

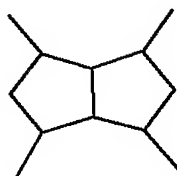
【化13】



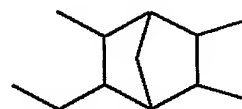
(6)



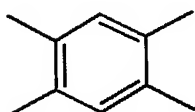
(7)



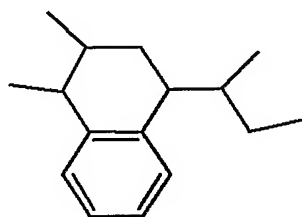
(8)



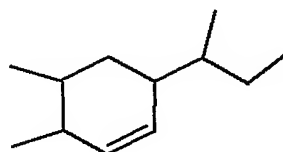
(9)



(10)



(11)



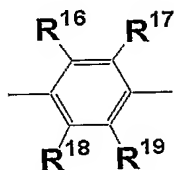
(12)

Qは、一般式(13)～(19)(式中、 $R^{16} \sim R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素、フッ素、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルキコキシ基を示し、Xは、それぞれ独立して、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合、炭素数1～5の分岐構造を有していても良いアルキレン基又は炭素数1～5の分岐構造を有していても良いアルキレンジオキシ基を示し、Yは、一般式(20)(式中、Xは上記と同じ意味を示し、jは0又は1を示す。)を示し、 Ar^1 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立して、Wで置換されていてもよい2価のベンゼン環、Wで置換されていてもよい2価のナフタレン環、Wで置換されていてもよい2価のビフェニル基、Wで置換されていてもよい2価のターフェニル基又はWで置換されていてもよい2価のフルオレン基を示し、 Ar^2 は、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいビフェニル基、Wで置換されていてもよいターフェニル基又はWで置換されていてもよいフルオレン基を示し、Wは、フッ素、炭素数1～8の分岐構造を有していても良いアルキル基又は炭素数1～8の分岐構造を有していても良いアルキコキシ基を示し、iは、1以上4以下の整数を示す。)

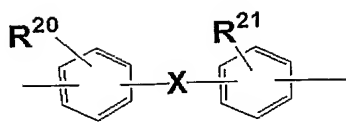
から選ばれる少なくとも1種類の2価の有機基であり、kは正の整数を示す。)

【0026】

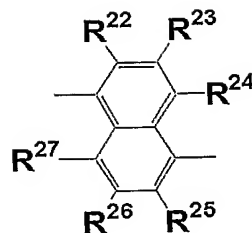
【化14】



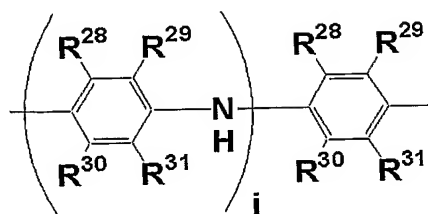
(13)



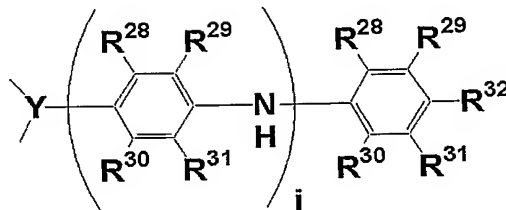
(14)



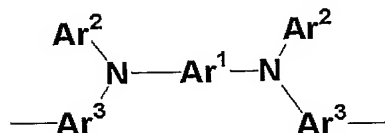
(15)



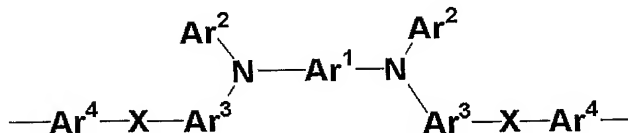
(16)



(17)



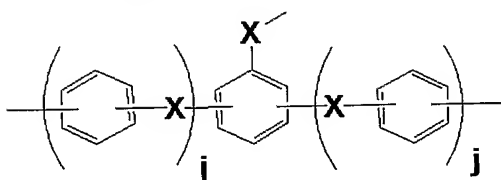
(18)



(19)

【0027】

【化15】



(20)

ここで、特に透明性を考慮すると、Pは一般式(6)～(9)であることが好ましい。

【0028】

本発明に用いるポリイミド又はポリイミド前駆体を得る方法は特に限定されないが、ポリイミド前駆体を得る具体的な方法としては、例えばテトラカルボン酸およびその誘導体と1級ジアミンとを重合させる方法などが挙げられる。また、ポリイミドを得る具体的な方法としては、例えば上記方法によって得られたポリイミド前駆体を100から400℃で加熱脱水するか、又は通常用いられているトリエチルアミン／無水酢酸などのイミド化触媒をもちいて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドを得る事ができる。その際、溶解性を確保するためにポリイミド前駆体の一部をイミド化せずに残しておいても良い。

前記ポリイミド前駆体の重合の際に用いるテトラカルボン酸誘導体としては、テトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物の総モル数に対する1級ジアミンの総モル数の割合は、0.80～1.20であることが好ましい。1級ジアミンを過剰にすると溶液の着色が大きくなる場合があり、また、無水物を過剰にする

と無水物末端のポリイミド前駆体を得られ不安定な構造となる場合がある。これらを考慮すると、前記割合は、1.05～1.10であることが、更に好ましい。通常の重縮合反応同様、前記割合が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。重合度が小さすぎる場合は使用する際ポリイミド膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本発明に用いるポリイミド又はポリイミド前駆体は数平均分子量が、1000～50000であることが好ましく、特に数平均分子量が、5000～30000であることが好ましい。

【0029】

テトラカルボン酸二無水物と1級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般にはN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）、N,N-ジメチルアセトアミド（以下DMAcと略す）、N,N-ジメチルホルムアミド（以下DMFと略す）等の有機極性溶媒中に1級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸二無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成する方法がとられる。テトラカルボン酸二無水物と1級ジアミンとを反応させポリイミド前駆体とする際の反応温度は-20から150℃、好ましくは-5から100℃の任意の温度を選択することができる。

【0030】

本発明に用いるポリイミド又はポリイミド前駆体を得る際に用いられるテトラカルボン酸およびその誘導体の具体例を挙げると、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジンテトラカルボン酸、2,6-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸およびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸およびこれら酸二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸およびこれら二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。これらテトラカルボン酸およびその誘導体の1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

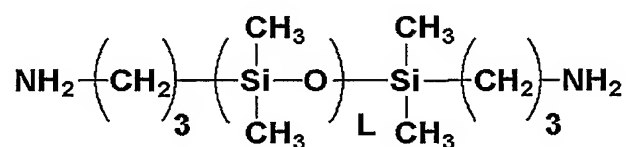
【0031】

また、本発明に用いるポリイミド又はポリイミド前駆体を得る際に用いられるジアミンは特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミンおよびテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジ

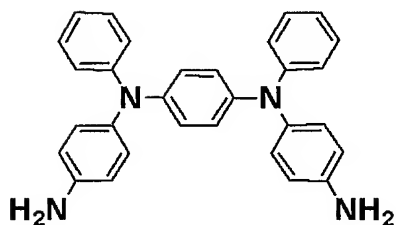
アミン等の脂肪族ジアミン、および一般式(22)(式中、Lは1から10の整数を表す)等のジアミノシロキサン、更には4,4'-ジアミノジフェニルアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ベンゼンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N'-[4-[(4-アミノフェニル)アミノ]フェニル]-1,4-ベンゼンジアミン、N,N'-ビス[4-[(4-アミノフェニル)アミノ]フェニル]-1,4-ベンゼンジアミン、4-[[4-(フェニルアミノ)フェノキシ]-1,3-ベンゼンジアミン、4-[[4-[[4-(フェニルアミノ)フェニル]アミノ]フェノキシ]-1,3-ベンゼンジアミン、4-[[4-[[4-[[4-(フェニルアミノ)フェニル]アミノ]フェニル]アミノ]フェノキシ]-1,3-ベンゼンジアミン等のオリゴアニリン骨格を含有するジアミン、一般式(23)から(35)等の3級ジアミン骨格を含有するジアミン等が挙げられる。

【0032】

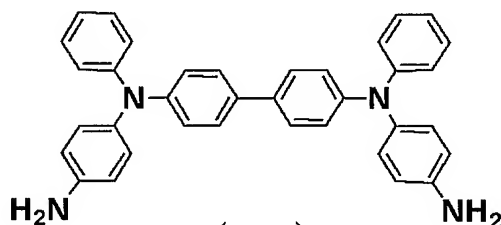
【化16】



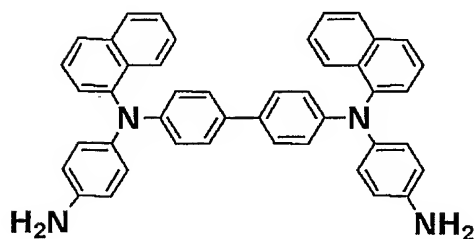
(22)



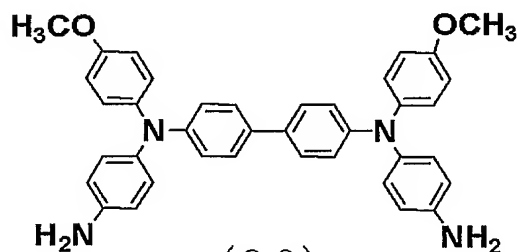
(23)



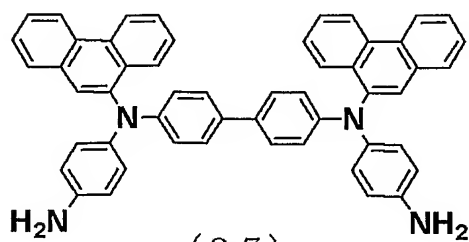
(24)



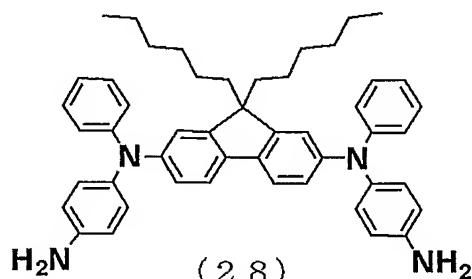
(25)



(26)



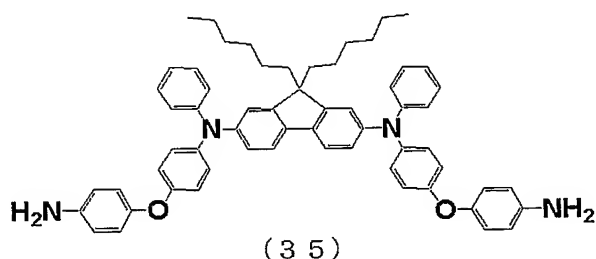
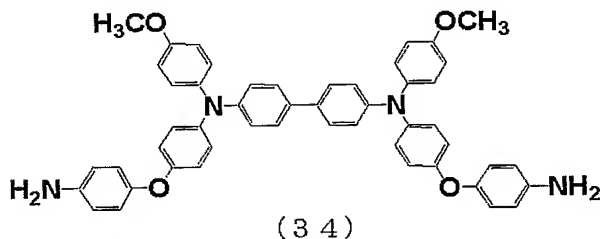
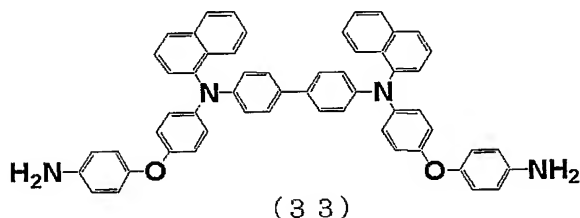
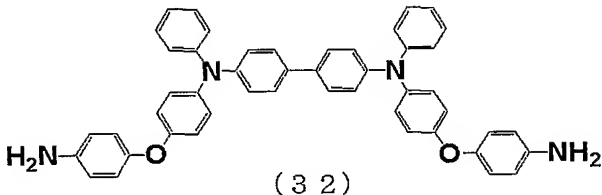
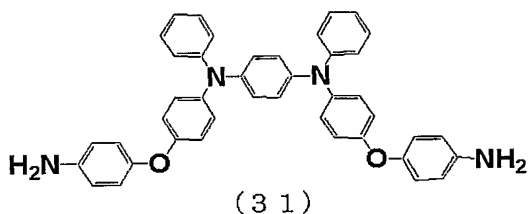
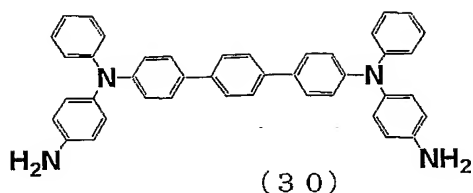
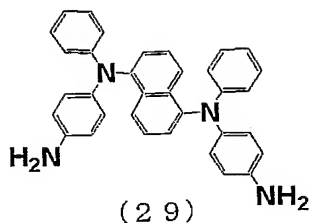
(27)



(28)

【0033】

【化 17】



また、これらのジアミンは、1種又は2種以上を混合して使用することもできる。

【0034】

本発明に用いるポリイミド又はポリイミド前駆体は、本発明の電荷輸送性ワニスを塗布、焼成する事によって得られる電荷輸送性薄膜の機械的強度、耐熱性および透明性を主に向上させる目的で電荷輸送性ワニスに含有されている。ポリイミド又はポリイミド前駆体の含有する割合が低いと十分な効果が得られず、また高すぎると電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が低下する。従って、その含有の割合としては、本発明の電荷輸送性ワニスの固形分の総重量に対し、下限として0.1%、より好ましくは1.0%、上限として30%、より好ましくは20%である。

【0035】

本発明の電荷輸送性ワニスを得る際に用いる溶剤には、水、メタノール、DMF、DMAc、NMP、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエンおよびメタノール等の溶剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いても混合して用いても良い。

また、溶解度を損なわない範囲において、高粘度の該ワニスを得る目的で高粘度溶剤を混合しても良い。具体的にはシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-オクテングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-

ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコールおよびヘキシレングリコール等を挙げる事ができるがこれらに限定されるものではない。これらの中でも、適切な粘度および沸点を有し、基板に対して良好な塗布性を示すという点から、特に、シクロヘキサノール、ジプロピレングリコールを用いることが好ましい。

更に溶解度を損なわない範囲において、基板への濡れ性の向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、焼成時に膜の平坦性を付与する溶剤を該ワニスに使用しても良い。具体的にはブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、 γ -ブチロラクトンおよび乳酸エチル等を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0036】

本発明に係る電荷輸送性薄膜は、上述した電荷輸送性ワニスを用いて作成されるものであり、この薄膜は有機EL素子の正孔注入層若しくは正孔輸送層、又は電子注入層若しくは電子輸送層として好適に使用できるものである。

この薄膜は、例えば、電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させる事により、形成させる事ができる。ワニスの塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等が挙げられ、それぞれ均一な成膜が可能である。

溶剤の蒸発方法としては特に限定されるものではないが、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、即ち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発を行い、均一な成膜面を得る事が可能である。焼成温度は溶剤を蒸発させる事が出来れば特に限定されないが、40~250℃で行うのが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、また基材上で反応を進行させるために2段階以上の温度変化をつけても良い。

電荷輸送性薄膜の膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5~200nmである事が望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

【0037】

本発明の電荷輸送性ワニス（電荷輸送性薄膜）を使用するOLED素子の作製方法、使用材料は以下のように挙げる事ができるが、これに限定されるものではない。

使用する電極基板は予め洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って浄化しておき、陽極基板では使用直前にオゾン処理、酸素プラズマ処理等の表面処理を行う事が好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法により薄膜を形成して用いればよい。

陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の塗布方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

陽極材料にはインジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極が挙げられ、平坦化处理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン類を用いる事もできる。

正孔輸送層を形成する材料としては（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体（TPD）、（ α -ナフチルジフェニルアミン）ダイマー（ α -NPD）、[（トリフェニルアミン）ダイマー]スピロダイマー（Spiro-TAD）等のトリアリールアミン類、4, 4', 4''-トリス[3-メチルフェニル（フェニル）アミノ]トリフェニルアミン（m-MTDATA）、4, 4', 4''-トリス[1-ナフチル（フェニル）アミノ]トリフェニルアミン（1-TNATA）等のスターバーストアミン類および5, 5''-ビス-4-[ビス（4-メチルフェニル）アミノ]フェニル-2, 2':5', 2''-ターチオフェン（BMA-3T）等のオリゴチオフェン類を挙げる事ができる。

発光層を形成する材料としてはトリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）（

Alq₃)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BALq)および4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)等が挙げられ、電子輸送材料あるいは正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

電子輸送材料としてはAlq₃、BALq、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)およびシロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしてはキナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)₃)および(1,10-フェナントロリン)-トリス(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1,3-ジオナート)ユーロピウム(III)(Eu(TTA)₃phen)等が挙げられる。

キャリアブロック層を形成する材料としては、PBD、TAZおよびBCPを挙げられる。

電子注入層としては、酸化リチウム(Li₂O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al₂O₃)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化ストロンチウム(SrF₂)、Liq、Li(acac)、酢酸リチウムおよび安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としてはアルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウムおよびセシウム等が挙げられる。

電子輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合は以下の方法により薄膜を形成して用いられたい。

陰極基板上に電子輸送性ワニスをを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLED素子とする。

本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたPLED素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

【0038】

OLED素子作製において正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成する事により、本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むPLED素子を作製する事ができる。

具体的には陽極基板に対して正孔輸送性ワニスをを用いてOLED素子と同様の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

あるいは陰極基板に対し、電子輸送性ワニスをを用いてOLED素子と同様の方法により電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンコート等の方法により作製してPLED素子とする。

使用する陰極および陽極材料としてはOLED素子作製時と同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行う事ができる。

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料あるいはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、正孔注入層を形成してある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

発光性電荷輸送性高分子材料としてポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、

ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等を挙げる事ができる。

溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げる事ができ、溶解あるいは均一分散法としては攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解あるいは均一に分散する方法が挙げられる。

塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等が挙げられ、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布する事が望ましい。

溶剤の蒸発法としては不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事ができる。

【実施例】

【0039】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

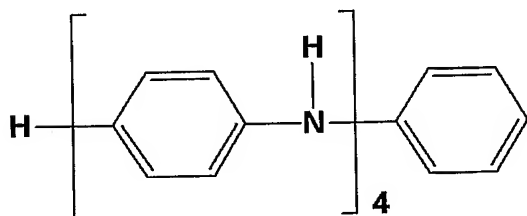
なお、以下の実施例および比較例において、粘度は、E型粘度計(ELD-50、東京計器社製)を、ポリマーの分子量は、GPCカラム(KD-803/KD-805、ショウデックス社製)を装備したGPC装置(SSC-7200、センシユ科学社製)を使用した。膜厚は、表面形状測定装置(DEKTA3ST、日本真空技術社製)を、表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)(ナノスコープ(商標)IIIa、日本ビーコ(株)製)を使用して測定した。OLED素子の輝度、電流密度、効率などの素子特性の測定は有機EL発光効率測定装置(EL-1003、プレサイズゲージ社製)を、電気伝導度の測定は半導体パラメータアナライザ(4156C、アジレント社製)を使用した。透過率の測定は、可視紫外線吸収スペクトル測定装置(UV-3100PC、島津製作所社製)を使用した。

【0040】

<合成例1> オリゴアニリン誘導体の合成

ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752に記載されている方法を基に、以下の方法に従いフェニルテトラアニリン(PTA)を得た。

【化18】



p-フェニレンジアミン12.977gをトルエン2リットルに溶解させ、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン245.05gを溶解させ70℃で30分溶解させる。その後p-ヒドロキシジフェニルアミン53.346gを添加し、窒素雰囲気下反応温度100℃で24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後乾燥して銀色結晶を得た。得られた結晶に対し25部のジオキサン、0.2当量のヒドラジン1水和物を加え、反応系内を窒素置換した後加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対し25部加えて溶液を懸濁し、加熱還流し、ジオキサンをさらに10部加え加熱還流して溶解し、得られた溶液を熱時濾過した。濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下トルエン-ジオキサン(1:1)、エーテルで順次洗浄した後濾取し、得られた結晶を減圧下60℃で10時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して白色結晶39.60gを得た(収率75%)。

【0041】

<合成例2> ポリアミド酸(P I-a)の重合

窒素気流下中、200mLの4つ口フラスコに、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下DDEと略す) 8.01g (0.040mol)を入れ、NMP 91.9gに溶解させた後、無水ピロメリット酸(以下PMDAと略す) 8.20g (0.038mol)を加え、これを23℃で2時間攪拌して重合反応を行い、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(P I-a)の15%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸(P I-a)の数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)はそれぞれMn=11500、Mw=25200であった。

【0042】

<合成例3> ポリアミド酸(P I-b)の合成

窒素気流下中、200mLの4つ口フラスコに、DDE 8.01g (0.040mol)を入れ、NMP 87.6gに溶解させた後、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸無水物 7.45g (0.038mol)を加え、これを23℃で5時間攪拌して重合反応を行い、ポリアミド酸(P I-b)の15%NMP溶液を得た。得られたポリアミド酸(P I-b)の数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)はそれぞれMn=14000、Mw=32600であった。

【0043】

<実施例1>

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-スルホサリチル酸を加え、これにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に窒素雰囲気下加えて溶解させた。これに合成例2で得られたポリアミド酸(P I-a)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%になるように加え、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(A1)を調製した。得られたワニスのITOガラス基板上への薄膜形成は以下の方法で行った。即ち、ITOガラス基板に対し、ワニスのスピンコートを行う直前まで40分オゾン洗浄を行う。得られたワニス(A)をスピンコート法により上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm²通電時の電気伝導度は、 $3.1 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

【0044】

<実施例2>

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-スルホサリチル酸を加え、これにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に窒素雰囲気下加えて溶解させた。これに合成例2で得られたポリアミド酸(P I-a)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の3重量%、15重量%、20重量%になるように加え、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(A2)、(A3)および(A4)をそれぞれ調製した。得られたそれぞれのワニスを実施例1に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm²通電時の電気伝導度は、それぞれ $4.0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $3.6 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

【0045】

<実施例3>

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-スルホサリチル酸を加え、これにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に窒素雰囲気下加えて溶解させた。これに合成例3で得られたポリアミド酸(P I-b)の15%NMP溶液を、ポリアミド酸が総固形分量の10重量%、15重量%になるように加え、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(B1)および(B2)を調製した。得られたそれぞれのワニスを実施例1に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm²通電時の電気伝導度は、それぞれ $3.8 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $3.2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であった。

【0046】

<比較例1>

合成例1で得られたPTAと、PTAに対して4モル当量の5-スルホサリチル酸を加え、これにN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)に窒素雰囲気下加えて溶解させ、更にシクロヘキサノールを加えて攪拌することで、固形分濃度4%のワニス(C)を調製した。得られたワニス(C)を実施例1に記載の方法でITO基板上に塗布し、これを空気200℃で1時間焼成して、30nmの均一な薄膜とした。得られた薄膜の100mA/cm²通電時の電気伝導度は $3.6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0047】

実施例1から3は比較例1に対し、ほぼ同等の電気伝導度を持つ薄膜が形成されることがわかる。

【0048】

<実施例4>

実施例1から実施例3で得られたワニスを、実施例1に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40nm、60nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3~0.4nm/sとし、LiFについては0.02~0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中行った。得られたOLED素子の特性を表1に示す。

【0049】

<比較例2>

比較例1で得られたワニス(C)を、実施例1に記載された方法でITOガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40nm、60nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて0.3~0.4nm/sとし、LiFについては0.02~0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中行った。得られたOLED素子の特性を表1に示す。

【0050】

実施例4の各OLED素子の特性は比較例2の素子に比較して、低い発光開始電圧および高効率の有機EL素子を作製することができる。

【0051】

【表 1】

ワニス	ポリイミド比 (重量%)	発光開始 電圧 (V)	50mA/cm ² 通電時		
			電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流効率 (cd/A)
A2	3	2.8	8.3	2790	5.6
A1	10	3.0	8.6	3320	6.6
A3	15	3.0	8.9	2760	5.5
A4	20	3.3	9.4	2600	5.3
B1	10	2.8	8.9	3100	6.2
B2	15	2.8	8.9	2800	5.6
C	0	3.3	9.7	2500	5.0

【0052】

<実施例 5>

実施例 1 および実施例 2 で得られたワニス (A 1) および (A 3) を、スピンコートを行う直前まで 40 分オゾン洗浄を行った石英基板上へスピンコート法により上に塗布し、これを空気 200℃ で 1 時間焼成して、30 nm の均一な薄膜とした。得られた基板について、可視紫外線吸収スペクトル (UV・VIS スペクトル) 装置により透過率を測定した。得られた透過率スペクトルを図 1 に示す。

【0053】

<実施例 6>

実施例 3 で得られたワニス (B 1) および (B 2) を、スピンコートを行う直前まで 40 分オゾン洗浄を行った石英基板上へスピンコート法により上に塗布し、これを空気 200℃ で 1 時間焼成して、30 nm の均一な薄膜とした。得られた基板について、可視紫外線吸収スペクトル (UV・VIS スペクトル) 装置により透過率を測定した。得られた透過率スペクトルを図 2 に示す。

【0054】

<比較例 3>

比較例 1 で得られたワニス (C) を、実施例 5 に記載の方法で石英基板上に塗布した。これを空気 200℃ で 1 時間焼成して、30 nm の均一な薄膜とし、得られた基板について、可視紫外線吸収スペクトル (UV・VIS スペクトル) 装置により透過率を測定した。得られた透過率スペクトルを図 3 に示す。

【0055】

実施例 5 および実施例 6 の薄膜の透過率は比較例 3 の薄膜に比較して、高い透過率を示していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0056】

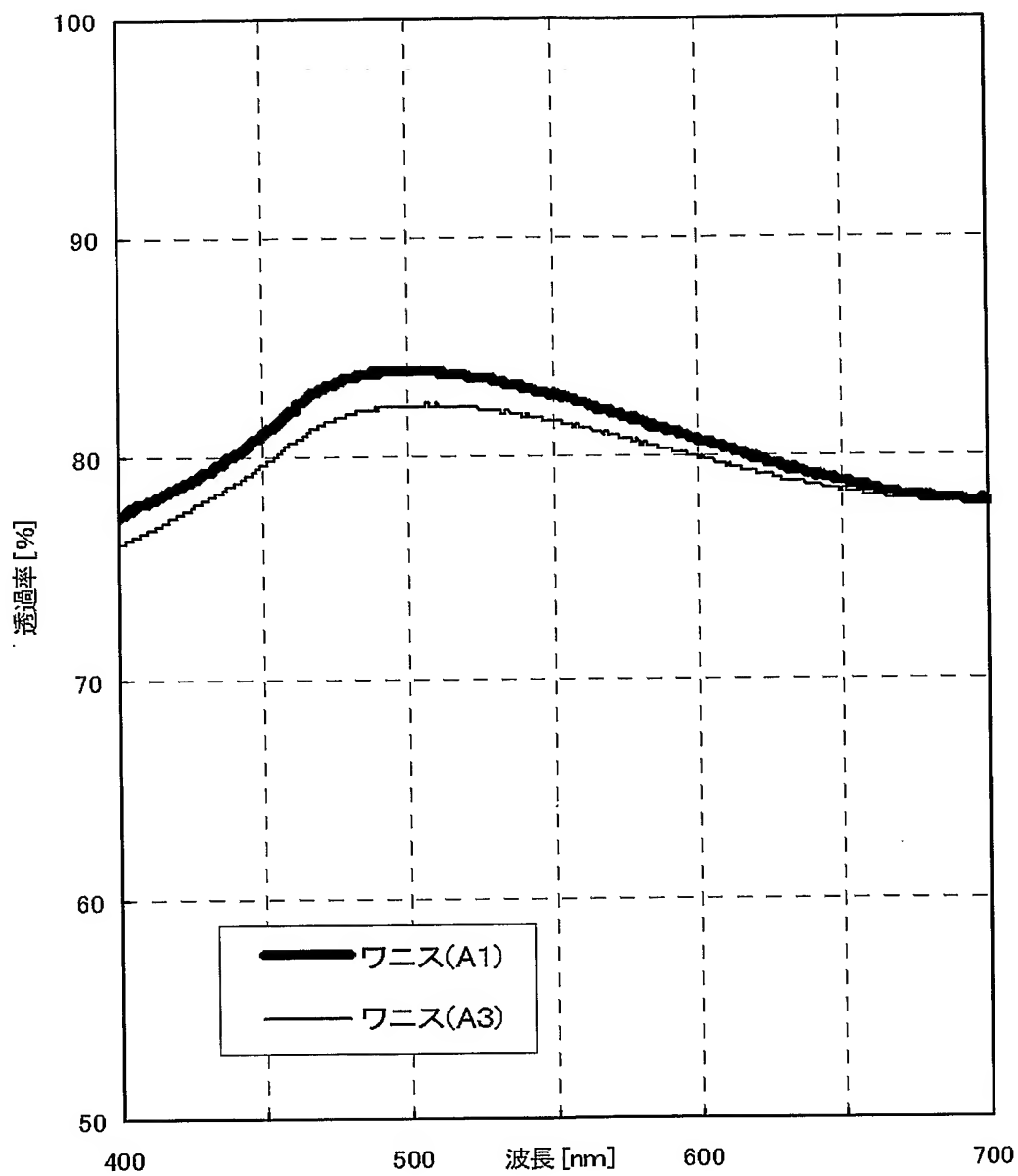
【図 1】ワニス (A 1) 及び (A 3) を石英基板上に塗布・焼成して作製した薄膜の 400 nm ~ 700 nm の透過率スペクトルである。

【図 2】ワニス (B 1) 及び (B 2) を石英基板上に塗布・焼成して作製した薄膜の 4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m の透過率スペクトルである。

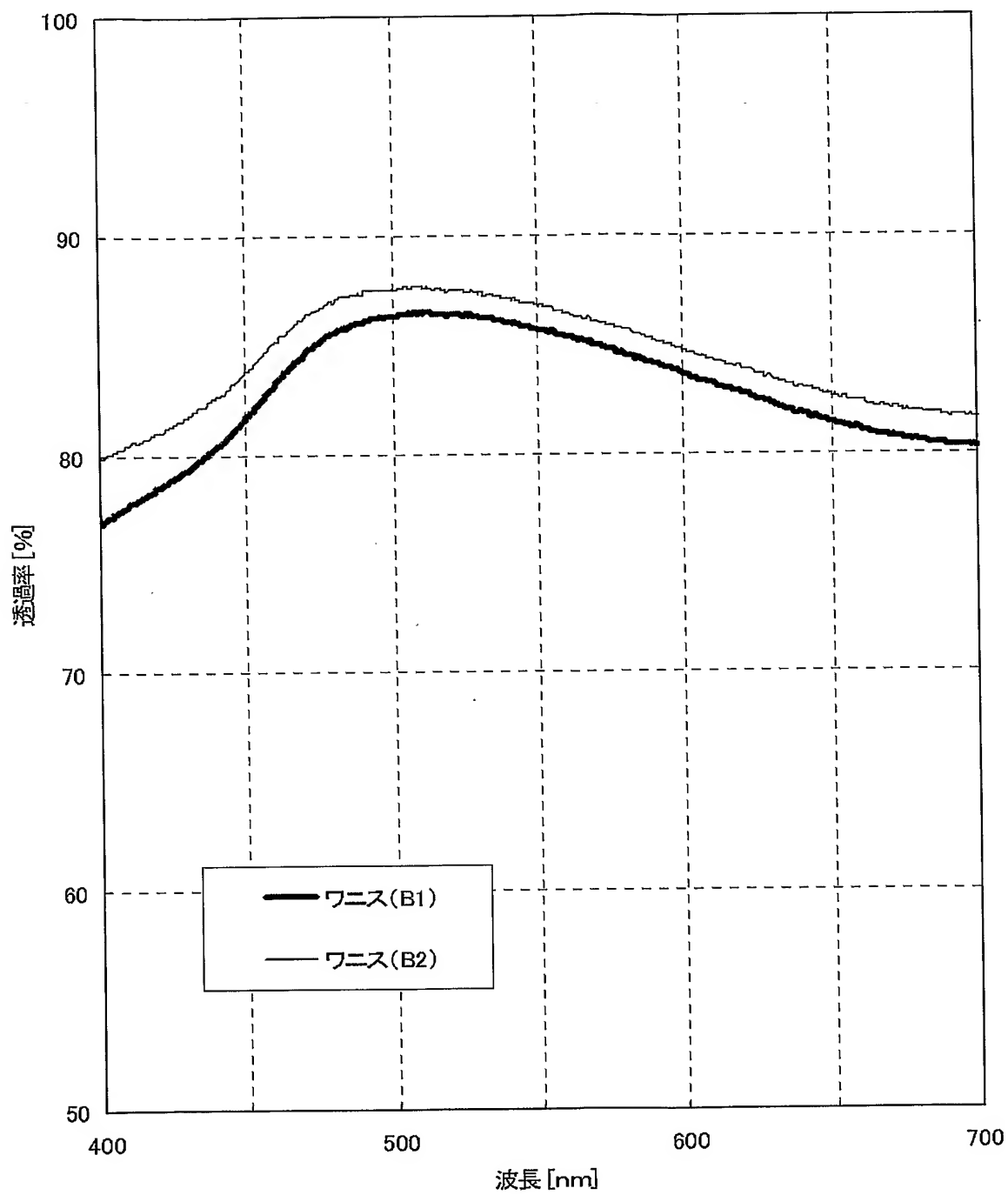
【図 3】ワニス (C) を石英基板上に塗布・焼成して作製した薄膜の 4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m の透過率スペクトルである。

【書類名】 図面

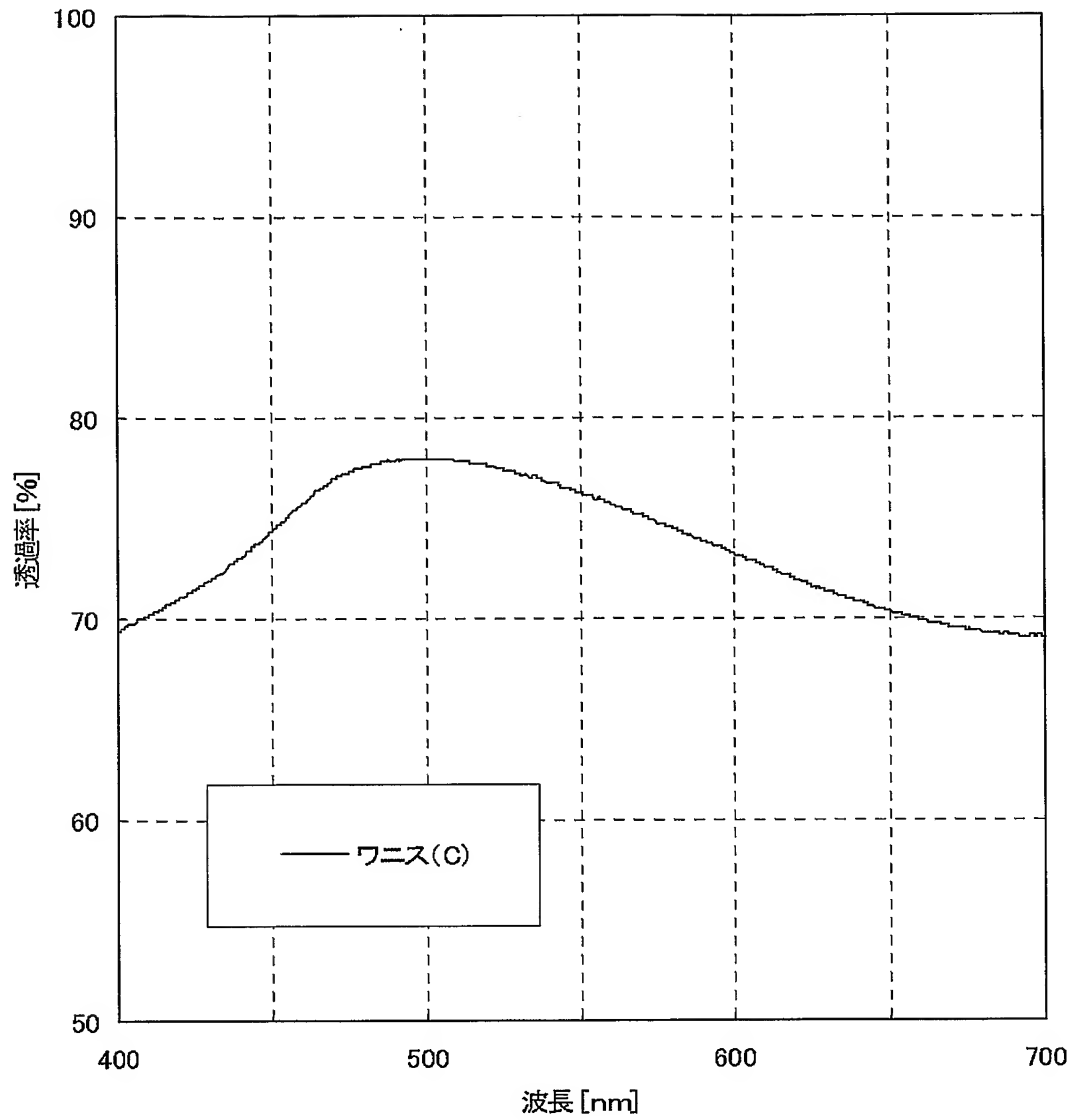
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 無欠陥で均一性および平坦性が高く、機械的強度、耐熱性および透明性に優れた薄膜の成膜が可能であり、特に有機EL素子に使用した場合に、優れたEL特性、即ち低駆動電圧、高発光効率、長寿命等を実現する電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜および有機EL素子を提供すること。

【解決手段】 電荷輸送性オリゴアニリンからなる電荷輸送物質、又はこの電荷輸送物質および電荷受容性ドーパント物質からなる電荷輸送性有機材料と、ポリイミド若しくはポリイミド前駆体から選ばれる少なくとも1種のポリマーとを含有する電荷輸送性ワニス、並びにこれを用いた電荷輸送性薄膜および有機EL素子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 8 7 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

氏 名

日産化学工業株式会社